

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 464 320 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**06.10.2004 Bulletin 2004/41**

(51) Int Cl.7: **A61K 7/13, A61K 7/135,  
A61K 7/48**

(21) Numéro de dépôt: **04290862.4**

(22) Date de dépôt: **01.04.2004**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL HR LT LV MK**

(72) Inventeurs:  
• **Plos, Grégory**  
**75011 Paris (FR)**  
• **Gourlaouen, Luc**  
**92600 Asnières (FR)**

(30) Priorité: **01.04.2003 FR 0304028**

(74) Mandataire: **Wattremez, Catherine**  
**L'OREAL - D.I.P.I.**  
**25-29 Quai Aulagnier**  
**92600 Asnières (FR)**

(71) Demandeur: **L'OREAL**  
**75008 Paris (FR)**

(54) **Composition de teinture a effect éclaircissant comprenant un colorant fluorescent et un polymère épaississant non associatif pour matières kératiniques humaines**

(57) L'invention concerne une composition comprenant au moins un colorant fluorescent particulier et au moins un polymère épaississant non associatif particulier, procédés mettant en oeuvre cette composition et dispositif. Elle concerne de même l'utilisation d'une composition pour colorer avec un effet éclaircissant les

matières kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux pigmentés ou colorés artificiellement et la peau foncée, comprenant au moins un colorant fluorescent particulier et au moins un polymère épaississant non associatif particulier.

**EP 1 464 320 A1**

## Description

[0001] L'invention concerne une composition comprenant au moins un colorant fluorescent particulier et au moins un polymère épaississant non associatif particulier. L'invention a également pour objet les procédé et dispositif mettant en oeuvre ces compositions et l'utilisation de ces compositions pour colorer avec un effet éclaircissant les matières kératiniques humaines et plus particulièrement les fibres kératiniques pigmentées ou colorées artificiellement ainsi que la peau foncée.

[0002] Il est fréquent que les personnes ayant une peau foncée désirent s'éclaircir la peau et utilisent dans ce but des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant des agents de blanchiment.

Les substances les plus utilisées comme agent de blanchiment sont l'hydroquinone et ses dérivés, l'acide kojique et ses dérivés, l'acide azélaïque, l'arbutine et ses dérivés, seuls ou en association avec d'autres actifs.

Toutefois ces agents ne sont pas dépourvus d'inconvénients. En particulier, il est nécessaire de les utiliser de façon prolongée et en des quantités élevées, pour obtenir un effet de blanchiment de la peau. On n'observe pas un effet immédiat à l'application de compositions les comprenant.

En outre, l'hydroquinone et ses dérivés sont utilisés en quantité efficace pour voir apparaître un effet blanchissant. En particulier, l'hydroquinone est connue pour sa cytotoxicité vis-à-vis du mélanocyte.

Par ailleurs, l'acide kojique et ses dérivés présentent l'inconvénient d'être coûteux et de ne pouvoir, pour cette raison, être utilisés en quantité importante dans des produits à large diffusion commerciale.

[0003] Il subsiste donc le besoin de compositions cosmétiques permettant d'obtenir un teint plus clair, uniforme, homogène, d'aspect naturel, ces compositions présentant une transparence satisfaisante après application sur la peau.

[0004] Dans le domaine capillaire, il existe principalement deux grands types de coloration capillaire.

Le premier est la coloration semi-permanente ou coloration directe qui fait appel à des colorants capables d'apporter à la coloration naturelle des cheveux, une modification plus ou moins marquée résistant à plusieurs shampooings. Ces colorants sont appelés colorants directs et peuvent être mis en oeuvre de deux manières différentes. Les colorations peuvent être réalisées par application directe sur les fibres kératiniques de la composition contenant le ou les colorants directs ou par application d'un mélange réalisé extemporanément d'une composition contenant le ou les colorants directs avec une composition contenant un agent décolorant oxydant qui est de préférence l'eau oxygénée. On parle alors de coloration directe éclaircissante.

Le deuxième est la coloration permanente ou coloration d'oxydation. Celle-ci est réalisée avec des précurseurs de colorants dits "d'oxydation" qui sont des composés incolores ou faiblement colorés qui une fois mélangés à des produits oxydants, au moment de l'emploi, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants. Il est souvent nécessaire d'associer aux bases d'oxydation et coupleurs, un ou plusieurs colorants directs afin de neutraliser ou de rabattre les nuances trop en reflets rouges, orangés ou dorés, ou au contraire d'accentuer ces reflets rouges, orangés ou dorés.

Parmi les colorants directs disponibles, les colorants directs nitrés benzéniques ne sont pas suffisamment puissants, les indoamines, les colorants quinoniques ainsi que les colorants naturels présentent une faible affinité pour les fibres kératiniques et de ce fait conduisent à des colorations qui ne sont pas assez résistantes vis à vis des différents traitements que peuvent subir les fibres, et en particulier vis à vis des shampooings.

[0005] En outre, il existe un besoin d'obtenir un effet d'éclaircissement des fibres kératiniques humaines. Cet éclaircissement est obtenu classiquement par un procédé de décoloration des mélanines du cheveu par un système oxydant, généralement constitué par du peroxyde d'hydrogène associé ou non à des persels. Ce système de décoloration présente l'inconvénient de dégrader les fibres kératiniques et d'altérer leurs propriétés cosmétiques.

[0006] La présente invention a pour objet de résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus et notamment de proposer une composition qui présente une bonne affinité tinctoriale pour les matières kératiniques et notamment les fibres kératiniques, de bonne propriété de ténacités vis à vis des agents extérieurs, et en particulier vis-à-vis des shampooings, et qui permettent également d'obtenir un éclaircissement sans altération de la matière traitée, plus particulièrement la fibre kératinique.

[0007] Il a donc été trouvé de façon inattendue et surprenante que l'utilisation de colorants fluorescents, en particulier ceux dans la gamme des orangés, en présence d'épaississants non associatifs particuliers, permettait d'atteindre ces objectifs.

[0008] La présente invention a donc pour premier objet une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans ledit milieu et au moins un polymère épaississant non associatif choisi dans le groupe constitué par :

- (i) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;
- (ii) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés ;
- (iii) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;

- (iv) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide ;
- (v) les gommes de guar non ioniques ;
- (vi) les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de scléroglycane ou de xanthane ;
- (vii) les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabiques, gommes Ghatti, gommes Karaya et Tragacanthé ;
- (viii) les hydroxypropyl ou de préférence les carboxyméthyl celluloses ;
- (ix) les pectines ;
- (x) les alginates,

la composition ne comprenant pas, à titre d'agent fluorescent, du 2-[2-(4-dialkylamino)phényl éthényle]-1 alkyl pyridinium dans laquelle le radical alkyle du noyau pyridinium représente un radical méthyle, éthyle, celui du noyau benzénique représente un radical méthyle et dans laquelle le contre ion est un halogénure.

**[0009]** Un second objet de l'invention concerne un procédé pour colorer avec un effet éclaircissant les fibres kératiniques humaines, dans lequel on met en oeuvre les étapes suivantes :

- a) on applique sur lesdites fibres une composition selon l'invention, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés,
- b) on rince éventuellement les fibres,
- c) éventuellement on lave au shampoing et on rince les fibres,
- d) on sèche ou on laisse sécher les fibres.

**[0010]** Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé pour colorer avec un effet éclaircissant une peau foncée, dans lequel on applique sur la peau la composition selon l'invention, puis on sèche ou on laisse sécher la peau.

**[0011]** La présente invention a de même pour objet l'utilisation, pour colorer avec un effet d'éclaircissement les matières kératiniques humaines, d'une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans ledit milieu et au moins un polymère épaississant non associatif choisi dans le groupe constitué par :

- (i) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;
- (ii) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés ;
- (iii) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;
- (iv) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide ;
- (v) les gommes de guar non ioniques ;
- (vi) les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de scléroglycane ou de xanthane ;
- (vii) les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabiques, gommes Ghatti, gommes Karaya et Tragacanthé ;
- (viii) les hydroxypropyl ou de préférence les carboxyméthyl celluloses ;
- (ix) les pectines ;
- (x) les alginates.

**[0012]** Enfin, un dispositif à plusieurs compartiments pour la coloration et l'éclaircissement des fibres kératiniques humaines, comprenant au moins un compartiment renfermant la composition selon l'invention, et au moins un autre compartiment renfermant une composition renfermant au moins un agent oxydant, constitue un dernier objet de l'invention.

**[0013]** Les compositions de l'invention permettent en particulier une meilleure fixation du colorant fluorescent dans les matières kératiniques ce qui se traduit par un effet de fluorescence accru et à un effet d'éclaircissement supérieur à celui obtenu avec le colorant fluorescent utilisé seul.

On constate également une meilleure ténacité du résultat vis-à-vis des lavages ou shampoings.

**[0014]** Mais d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

**[0015]** A moins d'une indication différente, les bornes des gammes de valeurs qui sont données dans la description, sont incluses dans ces gammes.

**[0016]** Comme cela a été indiqué auparavant, la composition selon l'invention comprend au moins un colorant fluo-

rescent et au moins un polymère épaississant non associatif particulier.

[0017] Au sens de la présente invention, on entend par polymères épaississants non associatifs des polymères épaississants ne contenant pas de chaîne grasse en  $C_{10}$ - $C_{30}$ .

[0018] Une première famille (i) de polymères épaississants non associatifs convenable est représentée par les homopolymères d'acide acrylique réticulés.

Parmi les homopolymères de ce type, on peut citer ceux réticulés par un éther allylique d'alcool de la série du sucre, comme par exemple les produits vendus sous les noms CARBOPOLS 980, 981, 954, 2984 et 5984 par la société NOVEON ou les produits vendus sous les noms SYNTHALEN M et SYNTHALEN K par la société 3 VSA.

[0019] En ce qui concerne les polymères épaississants non associatifs de la famille (ii), soit les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés, on peut citer les homopolymères décrits dans la demande EP 815828 à laquelle on pourra se reporter à ce sujet. Parmi les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés, on peut citer en particulier le produit décrit dans l'exemple 1 du document EP 503 853 et l'on pourra se reporter à ce document pour ce qui a trait à ces polymères. Il est à noter que dans le cas où les composés sont neutralisés, ils le sont notamment par l'emploi d'une base telle que l'hydroxyde de sodium ou de potassium ou une amine.

[0020] Une troisième famille de polymère épaississants non associatifs est représentée par les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide (iii).

A titre d'exemples d'homopolymères d'acrylate d'ammonium, on peut citer le produit vendu sous le nom MICROSAP PAS 5193 par la société HOECHST. Parmi les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide, on peut citer le produit vendu sous le nom BOZEPOL C NOUVEAU ou le produit PAS 5193 vendus par la société HOECHST. On pourra notamment se référer aux documents FR 2 416 723, US 2798053 et US 2923692 pour ce qui a trait à la description et à la préparation de tels composés.

[0021] Les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide constitue une autre famille (iv) de polymères convenables à la réalisation de la présente invention.

Parmi les homopolymères de cette famille, on peut citer les produits vendus sous les noms SALCARE 95 et SALCARE 96 par la société CIBA-ALLIED COLLOIDS. Parmi les copolymères de cette famille, on peut citer le produit SALCARE SC92 vendu par CIBA-ALLIED COLLOIDS ou le produit PAS 5194 vendu par HOECHST. Ces polymères sont notamment décrits et préparés dans le document EP 395282 auquel on pourra se référer.

[0022] En ce qui les gommages de guar non ioniques (famille (v)) conviennent par exemple les gommages de guar non ioniques non modifiées vendues sous la dénomination VIDOGLUM GH 175 par la société UNIPLECTINE et sous la dénomination JAGUAR C par la société MEYHALL.

[0023] Les gommages de guar non ioniques utilisables selon l'invention sont de préférence modifiées par des groupements hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ .

Parmi les groupements hydroxyalkyle, on peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

[0024] Ces gommages de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent par exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants, tels que par exemple des oxydes de propylène, avec la gomme de guar, de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.

[0025] Le taux d'hydroxyalkylation, qui correspond au nombre de molécules d'oxyde d'alkylène consommées par le nombre de fonctions hydroxyle libres présentes sur la gomme de guar, varie de préférence de 0,4 à 1,2 et.

[0026] De telles gommages de guar non ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120, JAGUAR DC 293 et JAGUAR HP 105 par la société MEYHALL ou sous la dénomination GALACTASOL 4H4FD2 par la société AQUALON.

[0027] Les gommages de biopolysaccharides d'origine microbienne (famille (vi)) telles que les gommages de sclérogucane ou de xanthane, les gommages issues d'exudats végétaux (famille (vii)) telles que les gommages arabiques, gommages Ghatti, gommages Karaya et Tragacanth, les hydroxypropyl ou carboxyméthyl celluloses (famille (viii)), les pectines (famille (ix)) et les alginates (x) sont bien connues de l'homme de l'art et décrites notamment dans l'ouvrage de Robert L. DAVIDSON intitulé "Handbook of Water soluble gums and resins" édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980).

[0028] Les polymères épaississants non associatifs mis en oeuvre dans le cadre de l'invention, sont utilisés plus particulièrement en une quantité comprise entre 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition appliquée sur les fibres. De préférence, cette quantité varie entre 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0029] Le colorant fluorescent est l'un des autres éléments constitutifs important de la composition selon l'invention.

[0030] Par colorant fluorescent, on entend au sens de la présente invention un colorant qui est une molécule qui colore par elle-même, et donc absorbe la lumière du spectre visible (longueurs d'onde allant de 360 à 760 nanomètres) et éventuellement de l'ultraviolet mais qui, contrairement à un colorant classique, transforme l'énergie absorbée en

lumière fluorescente de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre.

[0031] Un colorant fluorescent selon l'invention est à différencier d'un agent éclaircissant optique. Les agents éclaircissants optiques appelés généralement azurants optiques, ou "brighteners", ou "fluorescent brighteners", ou "fluorescent brightening agents", ou "fluorescent whitening agents", ou "whiteners", ou encore "fluorescent whiteners" en terminologie anglo-saxonne, sont des composés transparents incolores, qui ne colorent pas, car il n'absorbent pas dans la lumière visible, mais uniquement dans les Ultra Violets (longueurs d'onde allant de 200 à 400 nanomètres), et transforment l'énergie absorbée en lumière fluorescente de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre ; l'impression de couleur est alors uniquement engendrée par la lumière purement fluorescente à prédominante bleue (longueurs d'onde allant de 400 à 500 nanomètres).

[0032] Enfin, le colorant fluorescent mis en oeuvre dans la composition est soluble dans le milieu de la composition. Précisons que le colorant fluorescent est différent en cela d'un pigment fluorescent qui lui, n'est pas soluble dans le milieu de la composition.

[0033] Plus particulièrement, le colorant fluorescent utilisé dans le cadre de la présente invention, éventuellement neutralisé, est soluble dans le milieu de la composition à au moins 0,001 g/l, plus particulièrement au moins 0,5 g/l, de préférence au moins 1 g/l et selon un mode de réalisation encore plus préféré, au moins 5 g/l à la température comprise entre 15 et 25°C.

[0034] Par ailleurs, selon une caractéristique de l'invention, la composition ne comprend pas, à titre de colorant fluorescent, un 2-[2-(4-dialkylamino)phényl éthényl]-1 alkyl pyridinium dans laquelle le radical alkyle du noyau pyridinium représente un radical méthyle, éthyle, celui du noyau benzénique représente un radical méthyle et dans laquelle le contre ion est un halogénure.

[0035] Conformément à un mode de réalisation encore plus particulier de l'invention, la composition ne comprend pas, à titre de colorant fluorescent, de composé choisi parmi les colorants fluorescents hétérocycliques monocationiques azoïques, azométhiniques ou méthiniques.

[0036] Par ailleurs, selon un autre mode de réalisation de l'invention, le colorant fluorescent entrant dans la composition selon l'invention ne comprend pas trois cycles condensés dont l'un est un hétérocycle monocationique comprenant deux atomes d'azote. Par ailleurs, il est précisé que conformément à un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition ne comprend pas, à titre de colorant fluorescent, un composé comprenant trois noyaux aromatiques condensés dont l'un comprend un atome d'oxygène.

[0037] Les colorants fluorescents utilisés de préférence selon la présente invention sont des colorants dans la gamme des orangés.

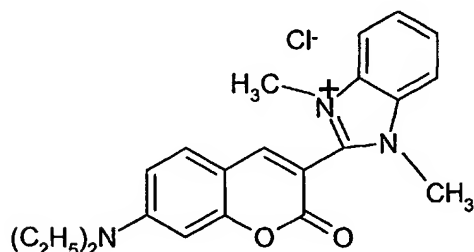
[0038] De préférence, les colorants fluorescents de l'invention conduisent à un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.

[0039] Certains des colorants fluorescents selon la présente invention sont des composés connus en eux-mêmes.

[0040] A titre d'exemples de colorants fluorescents susceptibles d'être mis en oeuvre, on peut citer les colorants fluorescents appartenant aux familles suivantes : les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénoquinolizines (comme notamment les sulforhodamines) ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges, de préférence aux familles suivantes : les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.

[0041] Plus particulièrement, on peut citer parmi eux :

- le Jaune Brilliant B6GL commercialisé par la société SANDOZ et de structure suivante :



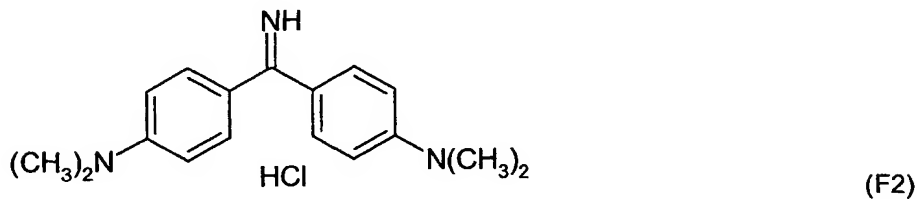
(F1)

- le Basic Yellow 2, ou Auramine O commercialisé par les sociétés PROLABO, ALDRICH

ou CARLO ERBA et de structure suivante :

5

10



15

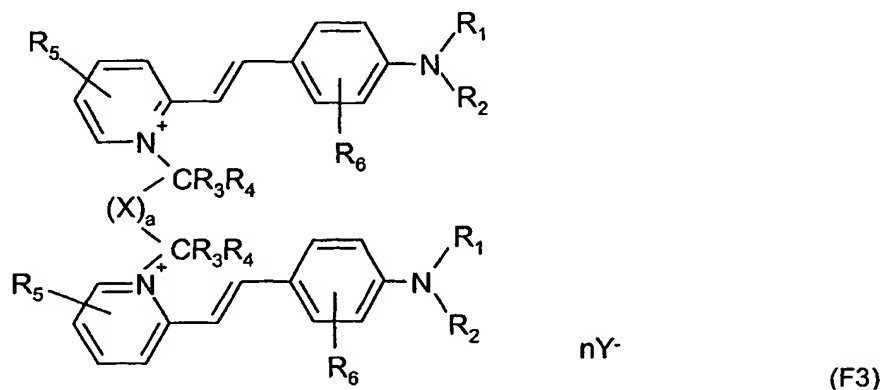
monochlorhydrate de 4,4'-(imidocarbonyl)bis(N,N-diméthylaniline) - CAS number 2465-27-2.

[0042] On peut aussi citer les composés de formule suivante :

20

25

30



35

dans laquelle :

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent :

40

45

50

- un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aryle ou arylalkyle, le groupement aryle ayant 6 atomes de carbone et le radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; le radical aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompus et/ou substitués par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> peuvent éventuellement être reliés de manière à former un hétérocycle avec l'atome d'azote et comprendre un ou plusieurs autres hétéroatomes, l'hétérocycle étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire

ou ramifié, comprenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

55

- R<sub>1</sub> ou R<sub>2</sub> peut éventuellement être engagé dans un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et l'un des atomes de carbone du groupement phényle portant ledit atome d'azote ;

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de

carbone ;

R<sub>5</sub>, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome ;

R<sub>6</sub>, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

X représente :

- un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome ;
- un radical dicarbonyl ;
- le groupement X pouvant porter une ou plusieurs charges cationiques ;

a étant égal à 0 ou 1 ;

Y<sup>-</sup>, identiques ou non, représentant un anion organique ou minéral ;

n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent.

**[0043]** Rappelons que les termes hétéroatomes, représentent un atome d'oxygène ou d'azote. Parmi les groupements porteurs de tels atomes, on peut citer entre autres les groupements hydroxyle, alcoxy, carbonyle, amino, ammonium, amido (-N-CO-), carboxyle (-O-CO- ou -CO-O-).

**[0044]** En ce qui concerne les groupements alcényles, ces derniers comprennent une ou plusieurs liaisons carbone-carbone insaturée (-C=C-), et de préférence une seule double liaison carbone-carbone.

**[0045]** Dans cette formule générale, les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou non, représentent plus particulièrement :

- un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone, notamment 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un atome d'oxygène ou éventuellement substitué par au moins un radical hydroxyle, amino, ammonium, d'un atome de chlore ou de fluor ;
- un radical benzyle, phényle, éventuellement substitué par un radical alkyle ou alcoxy comprenant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone ;
- avec l'atome d'azote, un radical hétérocyclique du type pyrrolo, pyrrolidino, imidazolino, imidazolo, imidazolium, pyrazolino, pipérazino, morpholino, morpholo, pyrazolo, triazolo, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire

ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu et/ou substitué par un atome d'azote et/ou d'oxygène et/ou groupement portant un atome d'azote et/ou d'oxygène.

**[0046]** En ce qui concerne les radicaux amino ou ammonium précités, les radicaux portés par l'atome d'azote peuvent ou non être identiques et représenter plus particulièrement un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical arylalkyle dans lequel, plus spécialement, le radical aryle comprend 6 atomes de carbone et le radical alkyle 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone.

**[0047]** Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> substitué par un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> portant un groupement amino ou ammonium ; un radical chloroalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyle C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> interrompu par un atome d'oxygène ou groupement en portant un (par exemple ester) ; un radical aromatique comme les phényle, benzyle, 4-méthylphényle ; un radical hétérocyclique tel que les radicaux pyrrolo, pyrrolidino, imidazolo, imidazolino, imidazolium, pipérazino, morpholo, morpholino, pyrazolo, triazolo, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou aromatique.

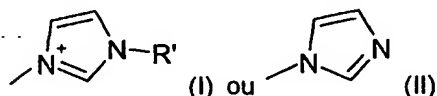
**[0048]** De préférence, les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical

alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> tels que les radicaux méthyle, éthyle, n-butyle, n-propyle ; le 2-hydroxyéthyle ; un radical alkyltriméthylammonium ou alkyltriéthylammonium, le radical alkyle étant linéaire en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical (di) alkylméthylamino ou (di)alkyléthylamino, le radical alkyle étant linéaire en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OCH<sub>3</sub> ou -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> avec n nombre entier variant de 2 à 6 ; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OCOCH<sub>3</sub> ; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>.

De préférence les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou non, et de préférence identiques, représentent un radical méthyle, un radical éthyle.

[0049] Les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, peuvent aussi représenter un radical hétérocyclique du type pyrrolidino, 3-amino pyrrolidino, 3-(diméthyl)amino pyrrolidino, 3-(triméthyl)amino pyrrolidino, 2,5-diméthylpyrrolo, le 1H-imidazole, 4-méthyl pipérazino, 4-benzyl pipérazino, morpholo, 3,5-(ter-butyl)-1H-pyrazolo, 1H-pyrazolo, 1H-1,2,4-triazolo.

[0050] Les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, peuvent aussi représenter être reliés de manière à former un hétérocycle de formules (I) et (II) suivantes :



dans lesquelles R' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>.

[0051] Conformément à un mode de réalisation plus particulier de l'invention, R<sub>5</sub>, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome de fluor ou de chlore, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par un atome d'oxygène ou d'azote.

Il est précisé que le substituant R<sub>5</sub>, s'il est différent de l'hydrogène, se trouve avantageusement en position(s) 3 et/ou 5 par rapport au carbone du cycle portant l'azote substitué par les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, et de préférence en position 3 par rapport à ce carbone.

Avantageusement, les radicaux R<sub>5</sub>, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; -O-R<sub>51</sub> avec R<sub>51</sub> représentant un radical alkyle linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; -R<sub>52</sub>-O-CH<sub>3</sub> avec R<sub>52</sub> représentant un radical alkyle linéaire en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> ; -R<sub>53</sub>-N(R<sub>54</sub>)<sub>2</sub> dans laquelle R<sub>53</sub> représente un radical alkyle linéaire en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, R<sub>54</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

De préférence R<sub>5</sub>, identiques ou non, représentent l'hydrogène, un méthyle, un méthoxy, et de préférence, R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène.

[0052] Selon un mode de réalisation particulier, les radicaux R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; -X avec X représentant un atome de chlore, de brome ou de fluor ; -R<sub>61</sub>-O-R<sub>62</sub> avec R<sub>61</sub> représentant un radical alkyle linéaire en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> et R<sub>62</sub> représente le radical méthyle ; -R<sub>63</sub>-N(R<sub>64</sub>)<sub>2</sub> avec R<sub>63</sub> représentant un radical alkyle linéaire en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, R<sub>64</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, -N(R<sub>65</sub>)<sub>2</sub> dans laquelle R<sub>65</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> ; -NHCO R<sub>66</sub> avec R<sub>66</sub> représentant un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un radical chloroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un radical -R<sub>67</sub>-NH<sub>2</sub> ou -R<sub>67</sub>-NH(CH<sub>3</sub>) ou -R<sub>67</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou -R<sub>67</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ou -R<sub>67</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> avec R<sub>67</sub> représentant un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>.

Il est précisé que le substituant R<sub>6</sub>, s'il est différent de l'hydrogène, se trouve de préférence en position 2 et/ou 4 par rapport à l'atome d'azote du cycle pyridinium, et de préférence en position 4 par rapport à cet atome d'azote.

[0053] Plus particulièrement ces radicaux R<sub>6</sub>, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, et de préférence, R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène.

[0054] En ce qui concerne les radicaux R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, ces derniers, identiques ou non, représentent avantageusement un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, plus spécialement un radical méthyle. De manière préférée, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène.

[0055] Comme indiqué plus haut, X représente :

- un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome, par au moins un groupement porteur d'au moins un hétéroatome et/ou par au moins un atome d'halogène ;
- un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu



- par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome ;
- un radical dicarbonyle.

[0056] En outre, il est indiqué que le groupement X peut porter une ou plusieurs charges cationiques.

5 Ainsi, X peut représenter un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, et peut être substitué et/ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote, et/ou par un ou plusieurs groupements porteurs d'au moins un hétéroatome, et/ou par un atome de fluor, de chlore.

10 Parmi les groupements de ce type, on peut citer tout particulièrement les groupements hydroxyle, alcoxy (avec notamment un radical R de type alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), amino, ammonium, amido, carbonyle, carboxyle (-COO-, -O-CO-) avec notamment un radical de type alkyloxy.

Notons que l'atome d'azote, s'il est présent, peut se trouver sous une forme quaternisée ou non. Dans ce cas, le ou les deux autres radicaux portés par l'atome d'azote quaternisé ou non, sont identiques ou non et peuvent être un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence le méthyle.

15 [0057] Selon une autre variante, le groupement X représente un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, du type imidazolo, pyrazolo, triazino, pyridino, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, plus particulièrement 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un groupement comprenant au moins un  
20 hétéroatome (de préférence un radical hydroxyle), ou par un atome d'halogène. A noter que le groupement amino est de préférence lié à l'hétérocycle.

[0058] Conformément à une autre possibilité, le groupement X représente un radical aromatique (comprenant de préférence 6 atomes de carbone) ou diaromatique condensé ou non (comprenant notamment de 10 à 12 atomes de carbone), séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant  
25 éventuellement substitués par au moins au moins un atome d'halogène et/ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un atome d'oxygène et/ou d'azote, et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome (comme un radical carbonyle, carboxyle, amido, amino, ammonium).

Il est à noter que le radical aromatique, de préférence un radical phényle, est relié aux groupements CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> par l'intermédiaire de liaisons en positions 1,2 ; 1,3 ou 1,4, de préférence en positions 1,3 et 1,4. Si le radical phényle relié par l'intermédiaire de liaisons en positions 1,4, porte un ou deux substituants, ce ou ces derniers sont situés de préférence en position 1,4 par rapport à l'un des groupements CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>. Si le radical phényle relié par l'intermédiaire de liaisons en positions 1,3, porte un ou deux substituants, ce ou ces derniers sont situés de préférence en position 1 et/ou 3 par rapport à l'un des groupements CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>.

35 [0059] Au cas où le radical est diaromatique, il est de préférence non condensé et comprend deux radicaux phényles séparés ou non par une liaison simple (soit un carbone de chacun des deux cycles) ou par un radical alkyle, de préférence de type CH<sub>2</sub> ou C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. De manière préférée, les radicaux aromatiques ne portent pas de substituant. Il est à noter que ledit radical diaromatique est relié aux groupements CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> par l'intermédiaire de liaisons en positions 4,4'.

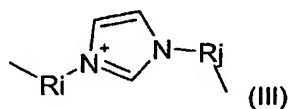
[0060] A titre d'exemples de groupements X convenables, on peut citer notamment les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 13 atomes de carbone tels que méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, n-butylène, pentylène, hexylène ; le 2-hydroxypropylène, le 2-hydroxy n-butylène ; les radicaux alkylènes en C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>, substitués ou interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène, et/ou groupements portant au moins un hétéroatome (hydroxyle, amino, ammonium, carbonyle, carboxyle, par exemple) tels que -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, le 1,6-didéoxy-d-mannitol, -CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, CO-CO-, le 3,3-diméthylpentylène, le  
45 2-acétoxyéthylène, le butylène 1,2,3,4 tétraol ; -CH=CH- ; les radicaux aromatiques ou diaromatiques substitués par un ou plusieurs radicaux alkyle, par un ou plusieurs groupements portant au moins un hétéroatome et/ou par un ou plusieurs atomes d'halogène, tels que le 1,4-phénylène, le 1,3-phénylène, le 1,2-phénylène, le 2,6-fluorobenzène, le 4,4'-biphénylène, le 1,3-(5-méthyl benzène), le 1,2-bis(2-méthoxy)benzène, le bis(4-phényl)méthane, le 3,4 benzoate de méthyle, le 1,4-bis(amido méthyl)phényle ; les radicaux de type hétérocycliques comme la pyridine, ou dérivé tel  
50 que le 2,6-bispyridine, l'imidazole, l'imidazolium, la triazine.

[0061] X représente, selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub> ; -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- ; -CH<sub>2</sub>CH(Cl)CH<sub>2</sub>- -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OCOCH<sub>2</sub>- ; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>- ; -Ra-O- Rb- avec Ra représentant un radical alkyle linéaire en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> et Rb représente un radical alkyle linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; - R<sub>c</sub>-N(R<sub>d</sub>)-R<sub>e</sub>- avec R<sub>c</sub> représentant un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>, R<sub>d</sub> représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> et R<sub>e</sub> représentant un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; -R<sub>f</sub>-N<sup>+</sup>(R<sub>g</sub>)<sub>2</sub>-R<sub>h</sub>- avec R<sub>f</sub> représentant un radical alkyle linéaire en C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>, R<sub>g</sub>, de préférence identiques, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, R<sub>h</sub> représente un radical alkyle linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; -CO-CO-.

[0062] X peut de plus représenter un radical imidazole, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle

comprenant 1 à 14 atomes de carbone, plus particulièrement 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4, et par exemple les radicaux divalents de formule suivante :

5

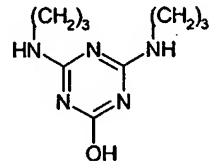
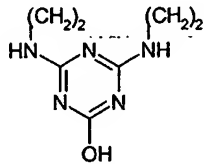
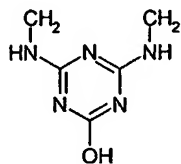


10

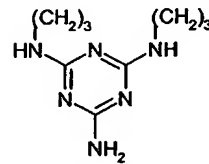
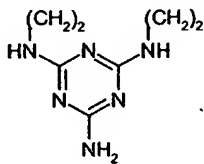
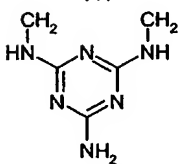
dans laquelle Ri et Rj, identiques ou non, représentent un radical alkyle linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

X peut de même être choisi parmi les radicaux divalents dérivés de triazine suivants :

15

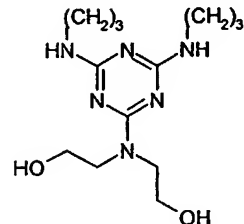
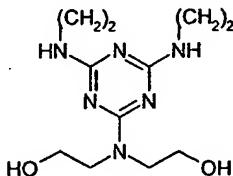
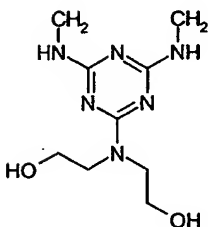


20



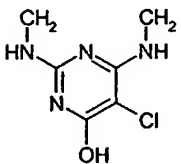
25

30



35

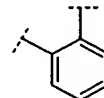
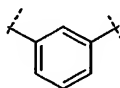
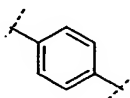
40



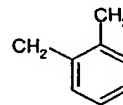
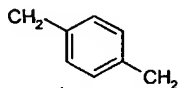
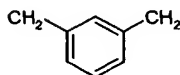
45

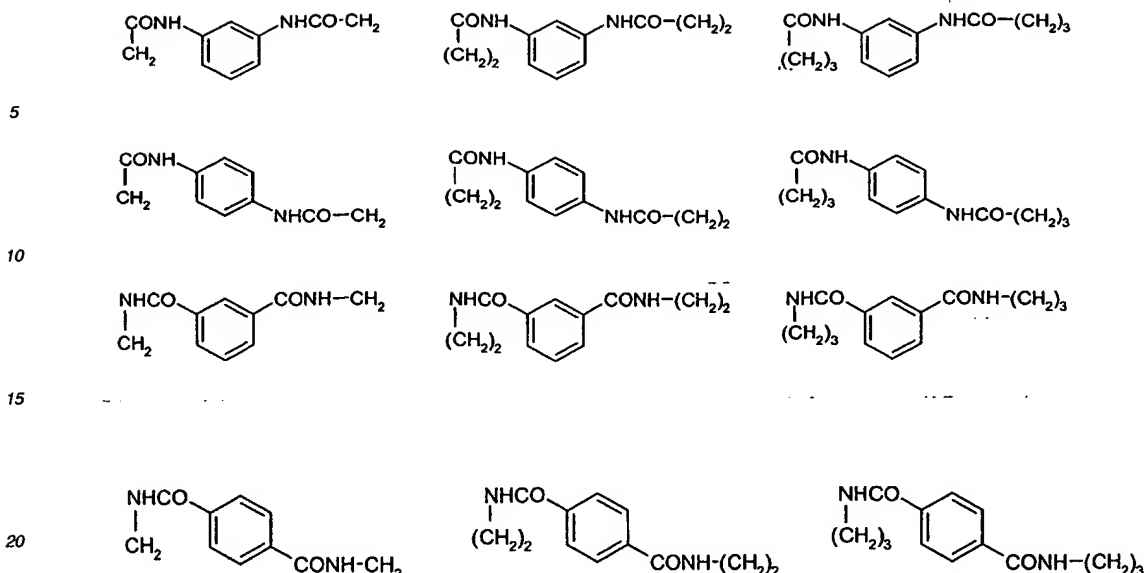
[0063] Selon une autre possibilité, X peut représenter les radicaux divalents aromatiques suivants :

50



55





[0064] Dans la formule générale de ces composés fluorescents, Y<sup>-</sup> représente un anion organique ou minéral. S'il y a plusieurs anions Y<sup>-</sup>, ces derniers peuvent ou non être identiques.

[0065] Parmi les anions d'origine minérale, on peut citer sans intention de s'y limiter les anions provenant d'atomes d'halogène, tels que les chlorures de préférence, les iodures, les sulfates ou bisulfates, les nitrates, les phosphates, les hydrogénophosphates, les dihydrogénophosphates, les carbonate, les bicarbonates.

Parmi les anions d'origine organique, on peut citer les anions provenant des sels d'acides mono- ou polycarboxyliques, sulfoniques, sulfuriques, saturés ou non, aromatiques ou non, éventuellement substitués par au moins un radical hydroxyle, amino, ou atomes d'halogène. A titre d'exemples non limitatifs, conviennent les acétates, hydroxyacétates, aminoacétates, (tri)chloroacétates, benzoxyacétates, propionates et dérivés portant un atome de chlore, fumarates, oxalates, acrylates, malonates, succinates, lactates, tartrates, glycolates citrates, les benzoates et dérivés portant un radical méthyle ou amino, les alkylsulfates, les tosylates, les benzènesulfonates, toluènesulfonates, etc.

De préférence, le ou les anions Y<sup>-</sup>, identiques ou non, sont choisis parmi le chlore, le sulfate, le méthosulfate, l'éthosulfate.

[0066] Enfin, le nombre n, entier, est au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent.

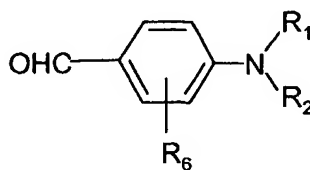
[0067] De préférence les composés fluorescents qui viennent d'être détaillés sont des composés symétriques.

[0068] Ces composés peuvent être synthétisés en mettant en faisant réagir dans une première étape de α-picoline avec un réactif comprenant deux groupes partant qui peuvent être choisis parmi les atomes d'halogène, de préférence le brome, éventuellement le chlore, ou les groupements de type tolylsulfonyle ou méthylesulfonyle.

Cette première étape peut avoir lieu en présence d'un solvant, bien qu'il ne soit pas obligatoire, comme par exemple le diméthylformamide.

Le nombre de moles d'α-picoline est en général voisin de 2 pour une mole de réactif comprenant les groupes partant. En outre, la réaction est habituellement mise en oeuvre au reflux du réactif et/ou du solvant s'il est présent.

Le produit issu de cette première étape est ensuite contacté avec un aldéhyde correspondant de formule suivante :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_6$  ont les mêmes significations que précédemment indiquées.

Là encore, la réaction peut être effectuée en présence d'un solvant approprié, de préférence au reflux.

Il est à noter que les radicaux  $R_1$  et  $R_2$  de l'aldéhyde peuvent avoir la signification indiquée dans la formule générale détaillée auparavant.

Il est aussi possible de mettre en oeuvre un aldéhyde pour lequel lesdits radicaux représentent des atomes d'hydrogène et effectuer conformément à des méthodes classiques, la substitution de ces atomes d'hydrogène par des radicaux appropriés tels que décrits dans la formule générale une fois la deuxième étape terminée.

[0069] On pourra notamment se référer à des synthèses telles que décrites dans US 4256458.

[0070] Le ou les colorants fluorescents présents dans la composition selon l'invention représentent avantageusement de 0,01 à 20 % en poids, plus particulièrement de 0,05 à 10 % en poids, et de préférence de 0,1 à 5 % en poids, du poids total de la composition.

[0071] Le milieu cosmétiquement acceptable est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques usuels.

[0072] Parmi les solvants convenables, on peut citer plus particulièrement, les alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou les glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, ou encore les polyols comme le glycérol. On peut également utiliser comme solvant les polyéthylèneglycols et les polypropylèneglycols, et les mélanges de tous ces composés.

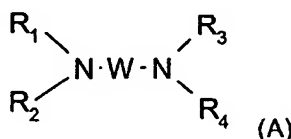
[0073] Les solvants usuels décrits ci-dessus, s'ils sont présents, représentent habituellement de 1 à 40 % en poids, plus préférentiellement de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0074] Le pH de la composition conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ.

[0075] Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés dans le domaine.

[0076] Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

[0077] Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (A) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ;  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ .

[0078] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition peut, comprendre, en plus du ou des colorants fluorescents, un ou plusieurs colorants directs additionnels non fluorescents de nature non ionique, cationique ou anionique, qui peuvent par exemple être choisis parmi les colorants benzéniques nitrés.

[0079] Conviennent notamment les colorants directs benzéniques nitrés rouges ou orangés suivants :

- le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(γ-hydroxypropyl)amino benzène,
- le N-(β-hydroxyéthyl)amino-3-nitro-4-amino benzène,
- le 1-amino-3-méthyl-4-N-(β-hydroxyéthyl)amino-6-nitro benzène,
- le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(β-hydroxyéthyl)amino benzène,
- le 1,4-diamino-2-nitrobenzène,
- le 1-amino-2-nitro-4-méthylamino benzène,
- la N-(β-hydroxyéthyl)-2-nitro-paraphénylènediamine,
- le 1-amino-2-nitro-4-(β-hydroxyéthyl)amino-5-chloro benzène,
- la 2-nitro-4-amino-diphénylamine,
- le 1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène.

- le 1-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène,
- le 1-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino benzène,
- le 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène,
- le 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène,
- 5 - le 1-méthoxy-3-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino benzène,
- la 2-nitro-4'-hydroxydiphénylamine,
- le 1-amino-2-nitro-4-hydroxy-5-méthylbenzène.

[0080] La composition conforme à l'invention peut également comprendre, en addition ou en remplacement de ces colorants benzéniques nitrés, un ou plusieurs colorants directs additionnels choisis parmi les colorants benzéniques nitrés jaunes, jaune-vert, bleus ou violets, les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, naphthoquinoniques ou benzoquinoniques, les colorants indigoïdes, ou les colorants dérivés du triarylméthane.

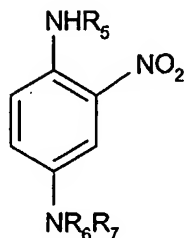
[0081] Ces colorants directs additionnels peuvent notamment être des colorants basiques parmi lesquels on peut citer plus particulièrement les colorants connus dans le COLOR INDEX, 3ème édition, sous les dénominations "Basic Brown 16", "Basic Brown 17", "Basic Yellow 57", "Basic Red 76", "Basic Violet 10", "Basic Blue 26" et "Basic Blue 99", ou des colorants directs acides parmi lesquels on peut plus particulièrement citer les colorants connus dans le COLOR INDEX, 3ème édition, sous les dénominations "Acid Orange 7", "Acide Orange 24", "Acid Yellow 36", "Acid Red 33", "Acid Red 184", "Acid Black 2", "Acid Violet 43", et "Acid Blue 62", ou encore des colorants directs cationiques tels que ceux décrits dans les demandes de brevet WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954 et dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention.

[0082] Parmi les colorants directs additionnels benzéniques nitrés jaunes et jaune-vert, on peut par exemple citer les composés choisis parmi :

- le 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène,
- 25 - le 1-méthylamino-2-nitro-5-( $\beta$ , $\gamma$  dihydroxypropyl)oxy benzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthoxy-4-nitrobenzène,
- le 1-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-2-nitro-5-méthoxy-benzène,
- le 1,3-di( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4-nitro-6-chlorobenzène,
- le 1-amino-2-nitro-6-méthyl-benzène,
- 30 - le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-hydroxy-4-nitrobenzène,
- la N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-2-nitro-4-trifluorométhylaniline,
- l'acide 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-benzènesulfonique,
- l'acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque,
- le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-chlorobenzène,
- 35 - le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthylbenzène,
- le 4-( $\beta$ , $\gamma$  dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène,
- le 1-( $\beta$ -uréidoéthyl)amino-4-nitrobenzène,
- le 1,3-diamino-4-nitrobenzène,
- le 1-hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène,
- 40 - le 1-amino-2-{tris(hydroxyméthyl)méthyl}amino-5-nitro-benzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène,
- le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitrobenzamide.

[0083] Parmi les colorants directs additionnels benzéniques nitrés bleus ou violets, on peut par exemple citer les composés choisis parmi :

- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-( $\gamma$  hydroxypropyl)amino 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-(N-méthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- 50 - le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-(N-éthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-( $\beta$ , $\gamma$  dihydroxypropyl)amino 4-(N-éthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- les 2-nitroparaphénylènediamines de formule suivante :



dans laquelle :

- $\text{R}_6$  représente un radical alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , un radical  $\beta$ -hydroxyéthyle ou  $\beta$ -hydroxypropyle ou  $\gamma$ -hydroxypropyle ;
- $\text{R}_5$  et  $\text{R}_7$ , identiques ou différents, représentent un radical  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle,  $\gamma$ -hydroxypropyle, ou  $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyle, l'un au moins des radicaux  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$  ou  $\text{R}_5$  représentant un radical  $\gamma$ -hydroxypropyle et  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_7$  ne pouvant désigner simultanément un radical  $\beta$ -hydroxyéthyle lorsque  $\text{R}_6$  est un radical  $\gamma$ -hydroxypropyle, telles que celles décrits dans FR 2 692 572.

**[0084]** Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs additionnels représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

**[0085]** Lorsqu'elle est destinée à la coloration d'oxydation, la composition conforme à l'invention comprend, en plus du ou des colorants fluorescents, au moins une base d'oxydation choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées pour la coloration d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

**[0086]** Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylène diamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$  dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylène diamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine et la 4'aminophényl 1-(3-hydroxy)pyrrolidine, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

**[0087]** Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

**[0088]** Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

**[0089]** Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

**[0090]** Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

**[0091]** Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

**[0092]** Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

**[0093]** Lorsqu'elle est destinée à la coloration d'oxydation, la composition conforme à l'invention peut également comprendre, en plus des colorants fluorescents et des bases d'oxydation, au moins un coupleur de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en oeuvre les colorants fluorescents et la ou les bases d'oxydation.

**[0094]** Les coupleurs utilisables dans la composition conforme à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en coloration d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

**[0095]** Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl) amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphтол, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl [3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

**[0096]** Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

**[0097]** D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les lactates et les acétates.

Les sels d'addition avec un agent alcalin utilisables dans le cadre des compositions de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec les métaux alcalins ou alcalino-terreux, avec l'ammoniaque, avec les amines organiques dont les alcanolamines et les composés de formule (I).

**[0098]** La composition conforme à l'invention peut également comprendre divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques autres que ceux de l'invention ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des cations, des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents stabilisants, des agents opacifiants.

On pourra également ajouter des polymères épaississants organiques associatifs.

**[0099]** Lorsqu'un ou plusieurs agents tensioactifs sont présents, de préférence de type non ionique, anionique ou encore amphotère, leur teneur représente de 0,01 à 30 % en poids par rapport au poids de la composition.

**[0100]** Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

**[0101]** La composition selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de shampooings, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée.

**[0102]** Une forme particulièrement préférée selon la présente invention, la composition se trouve sous la forme d'un shampooing colorant et éclaircissant comprenant dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable.

**[0103]** Dans la composition selon l'invention, lorsqu'une ou plusieurs bases d'oxydation sont utilisées, éventuellement en présence d'un ou plusieurs coupleurs, ou lorsque le ou les colorants fluorescents sont utilisés dans le cadre d'une coloration directe éclaircissante, alors la composition conforme à l'invention peut en outre renfermer au moins un agent oxydant.

L'agent oxydant peut être choisi par exemple parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou à quatre électrons. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène ou des enzymes est particulièrement préférée.

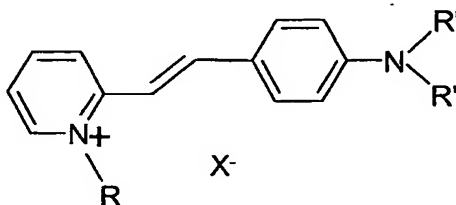
**[0104]** L'invention a également pour objet l'utilisation pour colorer avec un effet éclaircissant des matières kératiniques humaines, d'une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans ledit milieu et au moins un polymère épaississant non associatif choisi dans le groupe constitué par :

- (i) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;
- (ii) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés ;
- (iii) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;
- (iv) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide ;
- (v) les gommes de guar non ioniques ;
- (vi) les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de scléroglycane ou de xanthane ;
- (vii) les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabiques, gommes Ghatti, gommes Karaya et Tragacanthé ;
- (viii) les hydroxypropyl ou carboxyméthyl celluloses ;
- (ix) les pectines ;
- (x) les alginates.

**[0105]** Dans le cadre de cette utilisation, le composé fluorescent peut être choisi parmi les composés fluorescents appartenant aux familles suivantes : naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines (comme notamment les sulforhodamines) ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents monocationiques et polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.

**[0106]** A titre de composés plus particuliers, on peut citer les composés de formules F1, F2 et F3 déjà détaillées auparavant.

**[0107]** On peut de même utiliser les composés de structure (F4) suivante :



formule dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle ; R' représente un radical méthyle, X- un anion du type chlorure, iodure, sulfate, méthosulfate, acétate, perchlorate. A titre d'exemple de composé de ce type on peut citer le Photosensitizing Dye NK-557 commercialisé par la société UBICHEM, pour lequel R représente un radical éthyle, R' un radical méthyle et X- un iodure.

**[0108]** Tout ce qui a été décrit auparavant sur les natures et teneurs des divers additifs présents dans la composition reste valable et ne sera pas repris dans cette partie.

**[0109]** Selon la présente invention, on entend par matières kératiniques humaines, la peau, les cheveux, les ongles, les cils, et les sourcils, et plus particulièrement la peau foncée et les cheveux pigmentés ou colorés artificiellement.

**[0110]** Au sens de l'invention, on entend par peau foncée, une peau dont la luminance L\* chiffrée dans le système C.I.E.L. L\*a\*b\* est inférieure ou égale à 45 et de préférence inférieure ou égale à 40, sachant par ailleurs que L\*=0 équivaut au noir et L\*=100 au blanc. Les types de peau correspondant à cette luminance sont la peau africaine, la peau afro-américaine, la peau hispano-américaine, la peau indienne et la peau maghrébine.

Au sens de l'invention, on entend par cheveux pigmentés ou colorés artificiellement, des cheveux dont la hauteur de ton est inférieure ou égale à 6 (blond foncé) et de préférence inférieure ou égale à 4 (châtain).

L'éclaircissement des cheveux est évalué par la "hauteur de ton" qui caractérise le degré

ou le niveau d'éclaircissement. La notion de "ton" repose sur la classification des nuances naturelles, un ton séparant chaque nuance de celle qui la suit ou la précède immédiatement. Cette définition et la classification des nuances naturelles sont bien connues des professionnels de la coiffure et publiée dans l'ouvrage "Sciences des traitements capillaires" de Charles ZVIAK 1988, Ed.Masson, pp.215 et 278.

Les hauteurs de ton s'échelonnent de 1 (noir) à 10 (blond clair), une unité correspondant à un ton ; plus le chiffre est élevé et plus la nuance est claire.

**[0111]** Un autre objet de la présente invention concerne donc un procédé de coloration avec effet éclaircissant de fibres kératiniques humaines consistant à mettre en oeuvre les étapes suivantes :



- a) on applique sur les fibres kératiniques, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés, la composition selon l'invention,  
 b) on rince éventuellement lesdites fibres,  
 c) éventuellement on lave au shampooing et on rince lesdites fibres,  
 5 d) on sèche ou on laisse sécher les fibres.

[0112] La présente invention a en outre pour objet un procédé pour colorer avec un effet éclaircissant une peau foncée dans lequel on applique sur la peau, la composition qui vient d'être décrite, puis à sécher ou laisser sécher la peau.

10 [0113] Tout ce qui a été précédemment décrit concernant les divers éléments constitutifs de la composition reste valable et l'on pourra s'y reporter.

[0114] Notamment, les procédés selon l'invention sont appropriés pour traiter des fibres kératiniques humaines, et notamment les cheveux, pigmentées ou colorées artificiellement, ou encore de la peau foncée.

15 Plus particulièrement, les fibres qui peuvent être avantageusement traitées par le procédé selon l'invention, présentent une hauteur de ton est inférieure ou égale à 6 (blond foncé) et de préférence inférieure ou égale à 4 (châtain).

De plus, une peau foncée susceptible d'être traitée conformément à l'invention, présente une luminance  $L^*$ , chiffrée dans le système C.I.E.L.  $L^*a^*b^*$ , inférieure ou égale à 45 et de préférence inférieure ou égale à 40.

20 [0115] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le procédé de coloration avec effet éclaircissant des fibres est mis en oeuvre avec une composition ne comprenant pas de colorants d'oxydation ni de coupleur et en l'absence d'agent oxydant.

[0116] Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le procédé de coloration avec effet éclaircissant des fibres est mis en oeuvre avec une composition ne comprenant pas de colorants d'oxydation ni de coupleur, mais en présence d'agent(s) oxydant(s).

25 [0117] Selon une première variante de ces procédés de coloration conformes à l'invention, on applique sur les fibres, et notamment les cheveux, au moins une composition telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

30 [0118] Selon une deuxième variante de ces procédés de coloration conformes à l'invention, on applique sur les fibres, et notamment les cheveux au moins une composition telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés, sans rinçage final.

35 [0119] Selon une troisième variante de procédé de coloration conforme à l'invention, le procédé de coloration comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition selon l'invention comprenant, outre le composé fluorescent et le polymère épaississant non associatif, éventuellement une base d'oxydation et/ou un coupleur et, d'autre part, une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, et notamment les cheveux, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince les fibres, on les lave éventuellement au shampooing, on les rince à nouveau et on les sèche.

[0120] Le temps nécessaire au développement de la coloration et à l'obtention de l'effet éclaircissant sur les fibres, notamment les cheveux, est d'environ 5 à 60 minutes et plus particulièrement d'environ 5 à 40 minutes.

40 [0121] La température nécessaire au développement de la coloration et à l'obtention de l'effet éclaircissant est généralement comprise entre la température ambiante (15 à 25°C) et 80°C et plus particulièrement entre 15 et 40 °C.

45 [0122] Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments pour la coloration avec effet éclaircissant des fibres kératiniques et notamment des cheveux, comprenant au moins un compartiment renfermant une composition selon l'invention, et au moins un autre compartiment renfermant une composition comprenant au moins un agent oxydant. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les fibres le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR 2 586 913.

[0123] Il est à noter que la composition selon l'invention, si elle est utilisée pour traiter des fibres kératiniques, telles que des cheveux châains par exemple, permet d'atteindre les résultats suivants :

50 Si l'on mesure la réflectance des cheveux lorsqu'on les irradie avec de la lumière visible dans la gamme de longueurs d'onde allant de 400 à 700 nanomètres, et que l'on compare les courbes de réflectance en fonction de la longueur d'onde, des cheveux traités avec la composition de l'invention et des cheveux non traités, on constate que la courbe de réflectance correspondant aux cheveux traités, dans une gamme de longueur d'onde allant de 500 à 700 nanomètres, est supérieure à celle correspondant aux cheveux non traités.

55 Cela signifie que, dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 700 nanomètres, et de préférence de 540 à 700 nanomètres, il existe au moins une plage où la courbe de réflectance correspondant aux cheveux traités est supérieure à la courbe de réflectance correspondant aux cheveux non traités. On entend par "supérieure", un écart d'au moins 0,05% de réflectance, et de préférence d'au moins 0,1 %.

Il est précisé toutefois qu'il peut exister dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 700 nanomètres, de préférence de 540 à 700 nanomètres, une ou plusieurs plages où la courbe de réflectance correspondant aux fibres traitées est soit superposable, soit inférieure à la courbe de réflectance correspondant aux fibres non traitées. De préférence, la longueur d'onde où l'écart est maximal entre la courbe de réflectance des cheveux traités et celle des cheveux non traités, se situe dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.

[0124] En outre, et de préférence, la composition selon l'invention est susceptible d'éclaircir les cheveux et la peau dans une nuance qui, chiffrée dans le système C.I.E.L L\*a\*b\* présente une variable b\* supérieure ou égale à 6, avec un rapport b\*/valeur absolue de a\*, supérieur à 1,2 selon le test de sélection décrit ci-dessous.

#### Test de sélection

[0125] La composition est appliquée sur des fibres kératiniques châtain, plus particulièrement des cheveux, à raison de 10 grammes de composition pour 1 gramme de fibres châtain. La composition est étalée de façon à recouvrir l'ensemble des fibres. On laisse la composition agir pendant 20 minutes à température ambiante (20 à 25°C). Les fibres sont ensuite rincées à l'eau puis lavées avec un shampoing à base de lauryl'éther sulfate. Elles sont ensuite séchées. On mesure alors les caractéristiques spectrophotométriques des fibres pour en déterminer les coordonnées L\*a\*b\*.

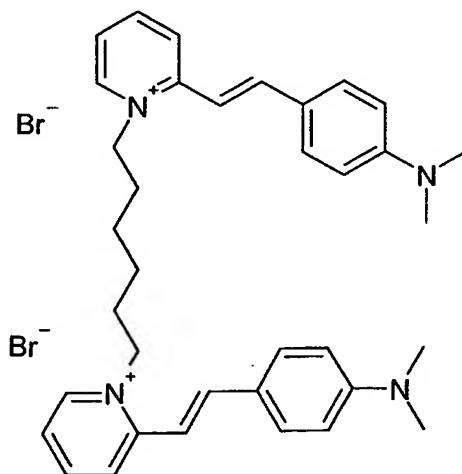
Dans le système C.I.E.L L\*a\*b\*, a\* et b\* indiquent deux axes de couleurs, a\* indique l'axe de couleur vert/rouge (+a\* est rouge, -a\* est vert) et b\* l'axe de couleur bleu/jaune (+b\* est jaune et -b\* est bleu); des valeurs proches de zéro pour a\* et b\* correspondent à des nuances grises.

[0126] Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

#### EXEMPLES

##### Composé fluorescent :

[0127]



[0128] On fait réagir 93 g de 2-picoline avec 120g de 1,6 dibromohexane dans le diméthylformamide à 110°C pendant 5 heures.

On récupère le produit précipité, et on le filtre.

On solubilise 109 g du produit obtenu précédemment dans du méthanol et l'on ajoute 82,82 g de p-diméthylamino-benzaldéhyde en deux fois, en présence de pyrrolidine.

On laisse ensuite pendant 30 minutes.

On récupère le produit sous forme précipitée.

[0129] Analyse par spectroscopie de masse : 266.

Analyse élémentaire : C : 62,43 % ; H : 6,40 % ; Br : 23,07 % ; N : 8,09 %.  
La formule est la suivante  $C_{36}H_{44}N_4 \cdot 2Br$ .

### Compositions

[0130] On a préparé les compositions suivantes :

Composition	1	2	3
Composé fluorescent	0,6 %	0,6 %	
Jaguar HP60 (Rhodia Chimie)(*)	0,5 %	-	
Keltrol T (CP Kelco) (**)	-	0,5 %	
Blanose 931 M (Aqualon) (***)	-	-	0,5 %
N-cocoyl amidoéthyl N-éthoxycarboxyméthyl glycinate de sodium	2 %	2 %	
Hexylèneglycol	7 %	7 %	
Eau distillée qsp	100 g	100 g	

(\*) Gomme de guar non ionique hydroxyalkylée

(\*\*) Gomme de xanthane

(\*\*\*) Carboxyméthyl cellulose, sel de sodium

Les pourcentages sont exprimés en poids de matière active.

### Coloration

[0131] Chaque composition est appliquée sur une mèche de cheveux châains naturels (hauteur de ton 4) avec un temps de pose de 20 minutes.

Les mèches sont ensuite rincées et un séchées au casque pendant 30 minutes.

[0132] On observe un net effet d'éclaircissement des mèches traitées.

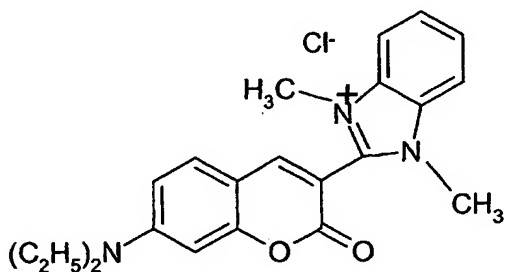
### Revendications

1. Composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans ledit milieu, et au moins un polymère épaississant non associatif choisi dans le groupe constitué par :

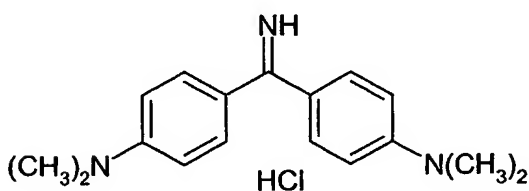
- (i) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;
- (ii) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés ;
- (iii) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;
- (iv) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide ;
- (v) les gommages de guar non ioniques ;
- (vi) les gommages de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommages de sclérogucane ou de xanthane ;
- (vii) les gommages issues d'exudats végétaux telles que les gommages arabiques, gommages Ghatti, gommages Karraya et Tragacanthé ;
- (viii) les hydroxypropyl ou carboxyméthyl celluloses ;
- (ix) les pectines ;
- (x) les alginates ;

la composition ne comprenant pas, à titre d'agent fluorescent, du 2-[2-(4-dialkylamino)phényl éthényl]-1 alkyl pyridinium dans laquelle le radical alkyle du noyau pyridinium représente un radical méthyle, éthyle, celui du noyau benzénique représente un radical méthyle et dans laquelle le contre ion est un halogénure

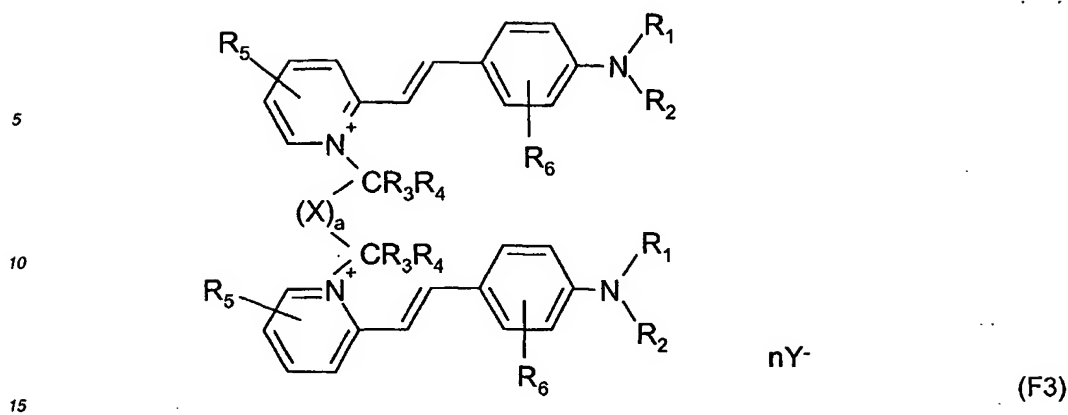
2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les gommages de guar non ioniques sont modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la concentration du ou des polymères non associatifs varie de 0,01 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 5% en poids, du poids total de la composition.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le colorant fluorescent, éventuellement neutralisé, est soluble dans le milieu cosmétiquement acceptable à au moins 0,001 g/l, plus particulièrement au moins 0,5 g/l, de préférence au moins 1 g/l et selon un mode de réalisation encore plus préféré, au moins 5 g/l à la température comprise entre 15 et 25°C.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le colorant fluorescent est un colorant dans la gamme des orangés.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le colorant fluorescent conduit à un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le colorant fluorescent est choisi parmi les colorants fluorescents appartenant aux familles suivantes : les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le colorant fluorescent est choisi dans le groupe formé par les colorants de structures suivantes :



(F1)



(F2)



20 dans laquelle :

$R_1, R_2$ , identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aryle ou arylalkyle, le groupement aryle ayant 6 atomes de carbone et le radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; le radical aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompus et/ou substitués par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- $R_1$  et  $R_2$  peuvent éventuellement être reliés de manière à former un hétérocycle avec l'atome d'azote et comprendre un ou plusieurs autres hétéroatomes, l'hétérocycle étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- $R_1$  ou  $R_2$  peut éventuellement être engagé dans un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et l'un des atomes de carbone du groupement phényle portant ledit atome d'azote ;

$R_3, R_4$ , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ;

$R_5$ , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome ;

$R_6$ , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

X représente :

- un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome

d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome;

- un radical dicarbonyle ;
- le groupement X pouvant porter une ou plusieurs charges cationiques ;

a étant égal à 0 ou 1 ;

Y<sup>-</sup>, identiques ou non, représentant un anion organique ou minéral ;

n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la teneur du ou des colorants fluorescents représente de 0,01 à 20% en poids, plus particulièrement de 0,05 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins un colorant direct additionnel non fluorescent de nature non ionique, cationique ou anionique.

11. Composition selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** les colorants directs additionnels sont choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, naphthoquinoniques ou benzoquinoniques, les colorants indigoïdes, les colorants dérivés du triarylméthane, ou leurs mélanges.

12. Composition selon l'une des revendications 10 ou 11, **caractérisée en ce que** le ou les colorants directs additionnels représentent de 0,0005 à 12 % en poids, de préférence de 0,005 à 6 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** se présente sous la forme d'un shampoing éclaircissant et colorant.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

15. Composition selon la revendication 14, **caractérisée en ce que** la ou les bases d'oxydation représentent 0,0005 à 12 % en poids, de préférence 0,005 à 6 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins un coupleur choisi parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

17. Composition selon la revendication 16, **caractérisée en ce que** le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids, de préférence 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins un agent oxydant.

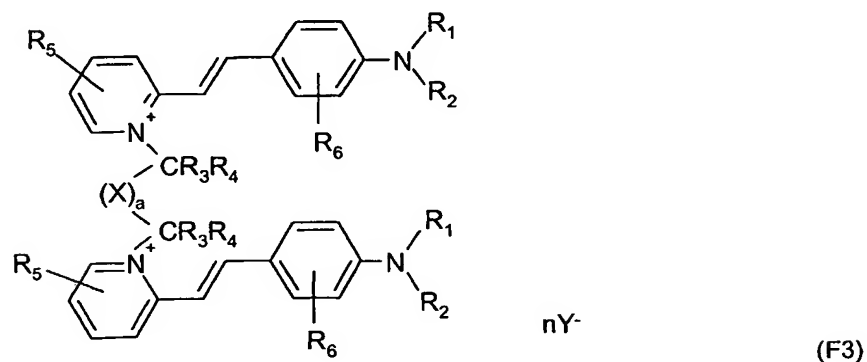
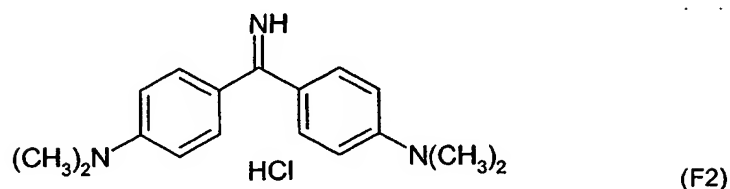
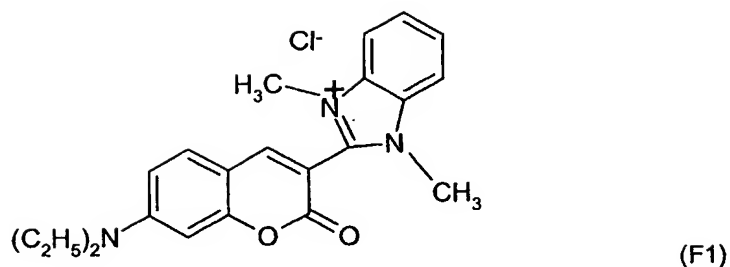
19. Composition selon la revendication 18, **caractérisée en ce que** l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou quatre électrons.

20. Procédé pour colorer avec un effet éclaircissant les fibres kératiniques humaines, **caractérisé en ce que** l'on met en oeuvre les étapes suivantes :

- a) on applique sur lesdites fibres une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés,
- b) on rince éventuellement les fibres,
- c) éventuellement on lave au shampoing et on rince les fibres,

d) on sèche ou on laisse sécher les fibres.

- 5 21. Procédé selon la revendication 20, **caractérisé en ce qu'il** comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition selon l'une des revendications à 1 à 12 et 14 à 19, et d'autre part, une composition renfermant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.
- 10 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 ou 21, **caractérisé par le fait que** la composition est appliquée sur des cheveux présentant une hauteur de ton inférieure ou égale à 6 et de préférence inférieure ou égale à 4.
- 15 23. Procédé selon l'une des revendications 20 à 22, **caractérisé en ce que** les fibres kératiniques sont pigmentées ou colorées artificiellement.
24. Procédé pour colorer avec un effet éclaircissant une peau foncée, **caractérisé en ce que** l'on applique sur la peau une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, puis on sèche ou on laisse sécher la peau.
- 20 25. Dispositif à plusieurs compartiments pour la coloration avec effet éclaircissant, comprenant au moins un compartiment renfermant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, et au moins un autre compartiment renfermant une composition renfermant au moins un agent oxydant.
- 25 26. Utilisation pour la coloration avec effet éclaircissant de matières kératiniques humaines, d'une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans ledit milieu, et au moins un polymère épaississant non associatif choisi dans le groupe constitué par :
- (i) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;
  - (ii) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés ;
  - (iii) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;
  - (iv) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide ;
  - (v) les gommes de guar non ioniques ;
  - 35 (vi) les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de scléroglycane ou de xanthane ;
  - (vii) les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabiques, gommes Ghatti, gommes Karaya et Tragacanthé ;
  - (viii) les hydroxypropyl ou carboxyméthyl celluloses ;
  - 40 (ix) les pectines ;
  - (x) les alginates.
27. Utilisation selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le colorant fluorescent est un colorant dans la gamme des orangés.
- 45 28. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 26 ou 27, **caractérisée en ce que** le colorant fluorescent conduit à un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.
- 50 29. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 26 à 28, **caractérisée en ce que** le colorant fluorescent est choisi par les colorants fluorescents des familles suivantes : les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents monocationiques ou polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.
- 55 30. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 26 à 29, **caractérisée en ce que** le colorant fluorescent est choisi dans le groupe formé par les colorants de structures suivantes :



dans laquelle :

$R_1$ ,  $R_2$ , identiques ou différents, représentent :

- 40
- un atome d'hydrogène ;
  - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
  - un radical aryle ou arylalkyle, le groupement aryle ayant 6 atomes de carbone et le radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; le radical aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompus et/ou substitués par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
  - $R_1$  et  $R_2$  peuvent éventuellement être reliés de manière à former un hétérocycle avec l'atome d'azote et comprendre un ou plusieurs autres hétéroatomes, l'hétérocycle étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
  - $R_1$  ou  $R_2$  peut éventuellement être engagé dans un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et l'un des atomes de carbone du groupement phényle portant ledit atome d'azote ;
- 50
- 55

$R_3$ ,  $R_4$ , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ;



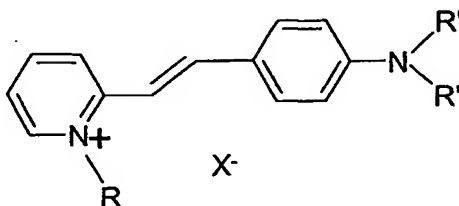
$R_5$ , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome ;  
 $R_6$ , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

X représente :

- un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome ;
- un radical dicarbonyle ;
- le groupement X pouvant porter une ou plusieurs charges cationiques ; a étant égal à 0 ou 1 ;

$Y^-$ , identiques ou non, représentant un anion organique ou minéral ;

n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent ;



(F4)

formule dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle ;  $R'$  représente un radical méthyle,  $X^-$  un anion du type chlorure, iodure, sulfate, méthosulfate, acétate, perchlorate.

31. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 26 à 30, **caractérisée par le fait que** le ou les colorants fluorescents sont présents dans une concentration pondérale allant de 0,01 à 20% en poids, plus particulièrement de 0,05 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

32. Utilisation selon l'une des revendications 26 à 31, **caractérisée en ce que** les matières kératiniques sont des fibres kératiniques pigmentées ou colorées artificiellement, en particulier des cheveux, ou de la peau foncée.

33. Utilisation selon la revendication 32, **caractérisée par le fait que** les cheveux présentent une hauteur de ton inférieure ou égale à 6 et de préférence inférieure ou égale à 4.



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 04 29 0862

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	WO 99/13822 A (PROCTER & GAMBLE) 25 mars 1999 (1999-03-25)	1-4,7,9, 13,20, 23,26, 29,31,32	A61K7/13 A61K7/135 A61K7/48
A	* page 3, alinéa 1 * * page 17, alinéa 2 - page 20, alinéa 3 * * page 52, alinéa 4; exemple 15 *	5,6,8, 10,18, 19,21, 22,27, 28,30,33	
X	WO 01/43714 A (CIBA SPECIALITY CHEMICALS HOLDING INC.) 21 juin 2001 (2001-06-21)	1,3,7,9, 24,26, 29,31,32	
A	* page 11, alinéa 1 * * page 16, alinéa 4; revendications 1,2; tableau 1 *	2,4,6,8, 27,28,30	
X	FR 2 800 612 A (OREAL) 11 mai 2001 (2001-05-11)	1,2,9, 24,26, 31,32	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
A	* revendications 20-23; exemple 2 *	4-8, 20-23, 27-30,33	A61K
A	EP 0 370 470 A (ESTEE LAUDER INC) 30 mai 1990 (1990-05-30)	1,4-9, 20-24, 26-33	
A	* revendications 1,9 * CA 1 255 603 A (COSMEPRO INC LAB) 13 juin 1989 (1989-06-13)	1,4-9, 13, 20-23, 26-33	
	* revendications 1-16 *		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 21 juillet 2004	Examineur Saunders, T
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 (03.02) (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 04 29 0862

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

21-07-2004

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9913822 A	25-03-1999	WO 9913848 A1 AU 4486397 A WO 9913822 A1	25-03-1999 05-04-1999 25-03-1999
WO 0143714 A	21-06-2001	AU 2363501 A WO 0143714 A1 EP 1237536 A1 JP 2003516954 T US 2003103924 A1	25-06-2001 21-06-2001 11-09-2002 20-05-2003 05-06-2003
FR 2800612 A	11-05-2001	FR 2800612 A1 CN 1295830 A EP 1099716 A1 JP 2001181132 A	11-05-2001 23-05-2001 16-05-2001 03-07-2001
EP 0370470 A	30-05-1990	CA 2003346 A1 DE 68910477 D1 DE 68910477 T2 EP 0370470 A2 JP 2200612 A JP 3482204 B2 US 5143723 A US 5324506 A	23-05-1990 09-12-1993 07-04-1994 30-05-1990 08-08-1990 22-12-2003 01-09-1992 28-06-1994
CA 1255603 A	13-06-1989	CA 1255603 A1	13-06-1989

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82